

0-792991

На правах рукописи

Т. Саф -

САФИНА ГУЛЬНАЗ ДАМИРОВНА

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКСАРЕНОВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань – 2012

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Горбачук Валерий Виленович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Евтюгин Геннадий Артурович

доктор химических наук, доцент
Мустафина Асия Рафаэлевна

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

Защита диссертации состоится 29 февраля 2012 года в 14:30 на заседании Диссертационного совета Д 022.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 25 января 2012 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.В. Торопчина



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена решению актуальной проблемы современной физической химии: поиску физико-химических особенностей связывания рецептором субстрата и разложения образовавшихся соединений включения для молекулярного распознавания индивидуальных нейтральных органических соединений и анализа их смесей. Решение этой проблемы имеет существенное значение для анализа смесей веществ с близкими свойствами, создания интеллектуальных систем распознавания вкуса и запаха, а также материалов с управляемыми свойствами для связывания и хранения паров и газов.

Перспективными веществами для решения этих задач являются супрамолекулярные рецепторы, способные при связывании субстратов образовывать соединения типа «гость-хозяин». Молекулы каликсаренов, обладающие стабильной в твердой фазе молекулярной полостью, являются привлекательными объектами (рецепторами) для молекулярного распознавания нейтральных летучих соединений и газов. Возможность варьирования формы и размера полости рецептора, изменяя число звеньев макроцикла или конформацию молекулы каликсарена, позволяет управлять селективностью и/или чувствительностью рецептора по отношению к молекулам «гостя». Дополнительные возможности для изменения селективности рецептора обеспечивает варьирование заместителей в макроцикле «хозяина».

Существование для некоторых каликсаренов полиморфных модификаций, зависящих от истории приготовления рецептора, обеспечивает возможность создания материалов с управляемой емкостью. Наблюдаемый при этом «эффект памяти» рецептора по отношению к определенному субстрату может обеспечить распознавание одного единственного соединения из заданного набора веществ, в том числе при анализе многокомпонентных смесей органических соединений.

Целью работы был поиск супрамолекулярных рецепторов для молекулярного распознавания нейтральных органических соединений как индивидуальных, так и в смесях, за счет особых кооперативных явлений при взаимодействиях между «гостем» и «хозяином». В задачу исследования входили: определение характера влияния конформации макроцикла и заместителей в нижнем ободе каликсарена на селективность рецептора по отношению к нейтральным органическим соединениям, а также изучение возможности применения полиморфных и псевдополиморфных переходов каликсаренов для распознавания индивидуальных соединений и анализа их смесей.

Научная новизна и выносимые на защиту положения.

В диссертационной работе установлено, что влияние конформации изученных производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена на селективность по отношению к летучим органическим соединениями, определяемую по параметрам образования и разложения клатратов, существенно зависит от структуры заместителя в нижнем ободе макроцикла «хозяина».

Обнаружена повышенная селективность по отношению к воде конформера *1,3-альтернат трет*-бутилтиакаликс[4]арена, замещенного по нижнему ободе гидрофильными карбоксиметоксильными заместителями. Это свойство не наблюдается для других конформеров этого каликсарена, а также для производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена с другими гидрофильными заместителями.

Установлено влияние полиморфной формы *трет*-бутилтиакаликс[6]арена на его селективность по отношению к линейным алканам C_4-C_6 . Переход от стабильного к метастабильному полиморфу этого каликсарена снижает селективность рецептора, но обеспечивает возможность образования клатратов с высокой термической стабильностью состава 1 моль «гостя» на моль «хозяина» со всеми изученными алканами.

Впервые показана возможность молекулярного распознавания паров хлороформа производным *трет*-бутилгликаликс[4]арена за счет образования метастабильной полиморфной формы «хозяина», запоминающей ушедший «гость».

На примере *трет*-бутилгликаликс[6]арена предложен новый метод качественного и количественного анализа бинарных смесей органических соединений с использованием «эффекта памяти» рецептора по отношению к уходящему «гостю».

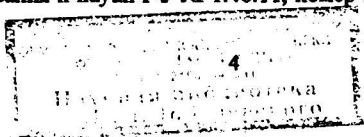
Разработан новый метод качественного и количественного определения бензола в смесях с другими соединениями, включая его гомологи, основанный на особой форме отклика массочувствительных сенсоров, обусловленной двухступенчатым псевдополиморфным переходом при образовании соединения включения.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные результаты могут найти применение при создании систем анализа смесей органических веществ, в том числе смесей ближайших гомологов и веществ с близкими физико-химическими свойствами, при создании селективных сенсоров запаха типа «электронный нос» и новых материалов для связывания, разделения и хранения паров и газов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 154 страницах, содержит 13 таблиц, 68 рисунков и 128 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, списка условных сокращений, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.

В первой главе собраны и систематизированы современные литературные данные о процессах молекулярного распознавания нейтральных соединений твердыми гликаликсаренами. Во второй главе описаны объекты исследования и экспериментальные методики, применявшиеся в диссертационной работе. Третья глава посвящена анализу полученных экспериментальных данных. В ней обсуждается влияние структурных характеристик гликаликсаренов: конформации молекулы и состава заместителей в нижнем ободе макроцикла на параметры образования, состав и термическую стабильность соединений включения с органическими «гостями». На основе данных массочувствительных сенсоров получены соотношения типа «структура-свойство» и определена селективность рецепторов по отношению к парам органических соединений. Проводится анализ влияния полиморфной формы гликаликсарена на его рецепторные свойства по отношению к паробразным летучим соединениям и газам. Приводятся примеры использования полиморфных и псевдополиморфных переходов в фазе гликаликсаренов для молекулярного распознавания паров индивидуальных органических соединений и анализа их смесей.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках тематического плана научно-исследовательских работ КФУ по заданию Федерального агентства по образованию, Рег. № 1.11.06 «Физико-химические аспекты процессов катализа, сорбции, комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия. Фундаментальное исследование», при поддержке грантов РФФИ № 08-03-01170, 11-03-01215, совместного гранта Министерства образования и науки РФ и Американского фонда гражданских исследований и развития «Фундаментальные исследования и высшее образование» (REC-007), государственного контракта № 14.740.11.0377, заключенного между Министерством образования и науки РФ и ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (государственного контракта № ОК-1/2010 между ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН и ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»). Часть исследований по теме диссертации была выполнена в рамках работ по заданию Министерства образования и науки РФ № 1.46.11, номер государственной регистрации №



01201158160. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании ЦКП физико-химических исследований веществ и материалов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на итоговой научной конференции КГУ (Казань, 2009 г.), на IX и X научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2009, 2011 гг.), на V Международной конференции «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Казань, 2009 г.), на V Международном симпозиуме «Supramolecular systems in chemistry and biology» (Украина, Киев, 2009 г.), на Всероссийской школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Москва, 2009 г.), на XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009 г.), на Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, 2009 г.), на III международной летней школе «Supramolecular systems in chemistry and biology» (Украина, Львов, 2010 г.), на II Международной молодежной школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2010 г.), на V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011 г.), на XI Международной конференции по каликсаренам «Calix 11» (Испания, Террагона, 2011 г.), на Международном конгрессе по органической химии (Казань, 2011 г.), на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.).

Личный вклад автора. Автором диссертации было выполнено 80% экспериментальной работы. Доля участия автора при написании статей – 30% от объема публикаций, при написании тезисов докладов – 70%.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 3 статьях, опубликованных в зарубежном и центральных российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в патенте Российской Федерации, а также в тезисах 18 докладов на конференциях различного уровня. Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с д.х.н., проф. Горбачуком В.В., осуществлявшим руководство исследованием и принимавшим участие в обсуждении результатов и написании статей и тезисов, доц. Зиганшиным М.А., принимавшим участие в обсуждении результатов и написании статей. Проф. Стойков И.И. и проф. Антипин И.С. предоставили образцы каликсаренов. Наумкина Н.И. и д.х.н. Губайдуллин А.Т. выполнили порошковую дифрактографию образцов каликсаренов и их соединений включения. Захарычев Д.В. и к.х.н. Хаяров А.И. участвовали в изготовлении сенсорного устройства типа кварцевых микровесов. Валидовой Л.Р. были получены изотермы сорбции паров органических соединений. Автор выражает им искреннюю благодарность за внимание к работе и поддержку проводимых исследований. Под руководством автора выполнены курсовая и дипломная работы Гавриловой О.М., курсовая работа Лучай К.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты исследования.

В диссертационной работе изучены свойства производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, тетразамещенных по нижнему ободу карбоксиметоксильными (1) и *N*-(2-гидроксиэтил)карбамоилметоксильными (2) группами в конформации конус, частичный конус, 1,3-альтернат, *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, тетразамещенного по нижнему ободу этоксикарбонилметоксильными группами в конформации конус (3) и *трет*-бутилтиакаликс[6]арена (4) (Рис. 1). Эти каликсарены способны связывать молекулы «гостей» с образованием соединений включения (клатратов). В работе изучены клатраты этих «хозяев» с летучими органическими «гостями» различной структуры и группового состава с температурой кипения в интервале 40–200°C. Были исследованы системы «парообразный гость – твердый хозяин» в отсутствие жидкой фазы, как наиболее простые для определения параметров клатратообразования.

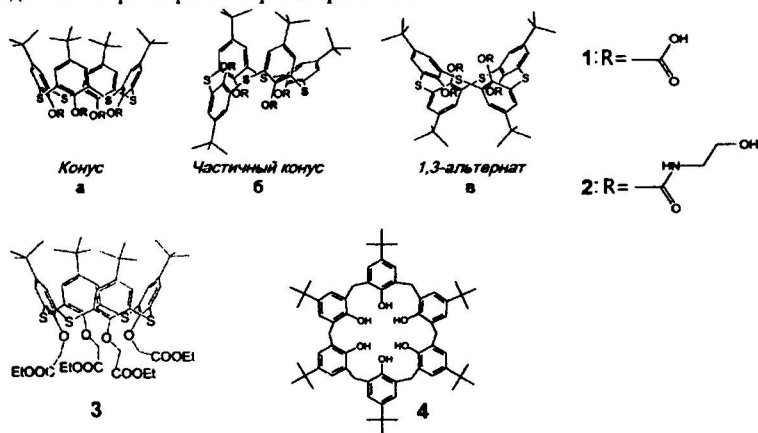


Рис. 1 – Структура каликсаренов 1-4.

2. Влияние группового состава заместителей в нижнем ободу каликсарена и конформации макроцикла на селективность производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена

Влияние группового состава заместителей в нижнем ободу каликсарена и конформации макроцикла на термодинамические параметры образования соединений включения

Для изучения влияния конформации каликсарена и заместителей в нижнем ободу макроцикла на свободную энергию Гиббса клатратообразования и состав соединений включения статическим методом парофазного газохроматографического анализа были определены изотермы сорбции паров этанола порошками каликсарена 1 в конформации конус (1а), частичный конус (1б) и 1,3-альтернат (1в). Также были получены изотермы сорбции паров метанола каликсареном 1а и тетрахлорметана каликсареном 3. Примеры полученных изотерм сорбции паров органических соединений твердыми «хозяевами» и литературные данные связывания тех же «гостей» для *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (5) [V.V. Gorbachuk et al./ *J. Phys. Chem. B*, 2002, V.106, P.5845] представлены на рисунке 2.

Полученные изотермы сорбции имеют порог связывания «гостя» по его термодинамической активности P/P_0 , ниже которого сорбция «гостя» отсутствует или незначительна. Выше этого порога образуется насыщенный клатрат и изотерма имеет горизонтальный участок. Наличие на изотермах сорбции порога связывания «гостя» по его

активности и участка насыщения фазы «хозяина» свидетельствуют о фазовом переходе от фазы «хозяин без гостя» к фазе соединения включения.

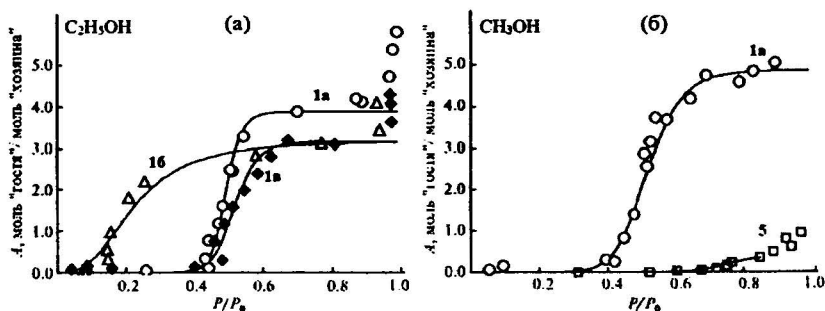


Рис. 2 – Изотермы сорбции паров C_2H_5OH твердыми каликсаренами 1а-1в (а), паров CH_3OH твердыми каликсаренами 1а и 5 (б) при 298 К. Данные для *трет*-бутилгттикаликс[4]арена (5) из работы [V.V. Gorbachuk et al./ J. Phys. Chem. B, 2002, V.106, P.5845]. Линиями показаны изотермы, рассчитанные по уравнению (1).

Изотермы сорбции аппроксимировались с помощью уравнения (1):

$$A = SC(P/P_0)^N / (1 + C(P/P_0)^N), \quad (1)$$

где A и S – экспериментально определяемый состав твердой фазы и состав насыщенного клатрата (моль «гостя»/ моль «хозяина»), C – константа сорбции, N – константа кооперативности.

В результате аппроксимации полученных изотерм сорбции удастся получить с удовлетворительной точностью два параметра: состав насыщенных клатратов S и величину $(\ln C)/N$ или активность «гостя» $a_{0.55}$ при 50%-ном насыщении «хозяина»

$$a_{0.55} = \exp(-(\ln C)/N). \quad (2)$$

Пороговая активность «гостя» $a_{0.55}$ связана со свободной энергией Гиббса клатратообразования ΔG_c , которая эквивалентна энергии Гиббса переноса «гостя» из состояния чистый жидкий «гость» в насыщенный клатрат (Табл. 1):

$$\Delta G_c = RT \int_0^1 \ln(P/P_0) dY = RT \ln a_{0.55}, \quad (3)$$

где $Y = A/S$ — степень насыщения «хозяина».

Табл. 1 – Термодинамические параметры изотерм сорбции паров органических соединений твердыми каликсаренами 1а-1в, 3 и 5, $T = 298$ К.

Каликсарен	«Гость»	$a_{0.55}$	S	N	δ	ΔG_c , кДж/моль
1а	CH_3OH	0,52	4,8	10	0,17	-1,6
	C_2H_5OH	0,49	3,9	21	0,07	-1,8
1б	C_2H_5OH	0,23	3,2	3	0,10	-3,7
3	C_2H_5OH	0,52	3,2	15	0,21	-1,7
	CCl_4	0,88	2,5	5	0,04	-0,4
5 ^a	CH_3OH	0,86	-	15	0,03	-0,7
	CCl_4	0,84	1,1	20	0,03	-0,4

Примечания: ^a – данные работы [V.V. Gorbachuk et al./ J. Phys. Chem. B, 2002, V.106, P.5845]; δ – стандартное отклонение аппроксимации, рассчитанное по сумме квадратов кратчайших расстояний от экспериментальных точек до теоретической кривой. Ошибка определения величин $a_{0.55}$ и S составляет 5%.

Соединения включения паров этанола каликсаренами **1a-1в** имеют близкие значения содержания «гостя». При этом каликсарен в конформации *частичный конус 1б* обладает большим сродством к парам этанола, о чем свидетельствует более отрицательное значение энергии Гиббса клатратообразования.

Близкие значения параметров $a_{0,55}$ и, соответственно, ΔG_c для изотерм сорбции паров метанола и этанола каликсареном **1a** свидетельствуют об отсутствии селективности рецептора по отношению к этой паре «гостей».

В отличие от изотерм сорбции паров изученных спиртов каликсаренами **1a-1в**, изотерма сорбции паров метанола каликсареном **5** имеет высокое значение пороговой активности «гостя» и не имеет участка насыщения «хозяина» «гостем» (Рис. 26). Увеличение сорбционной емкости при введении заместителей в нижний обод рецептора по отношению к парам тетрахлорметана было показано при сравнении параметров изотерм каликсаренов **3** и **5**.

Сравнение полученных изотерм сорбции паров органических соединений замещенными по нижнему ободу каликсаренами **1** и **3** и незамещенным *трет-бутилтиакаликс[4]ареном* (**5**) показало, что введение заместителей в нижний обод макроцикла каликсарена приводит к увеличению сорбционной емкости рецепторов по отношению к органическим «гостям», а также смещает изотерму сорбции в сторону более низких активностей «гостя». Благодаря этому тиакаликс[4]арены, замещенные по нижнему ободу макроцикла, могут быть использованы в качестве рецепторов для большего круга «гостей», чем *трет-бутилтиакаликс[4]арен*.

Влияние группового состава заместителей в нижнем ободу каликсарена и конформации макроцикла на состав и термическую стабильность соединений включения

Свойства стабильных соединений включения каликсаренов **1a-1в** и **2a-2в** с органическими соединениями и водой изучались с помощью совмещенного метода термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим определением газообразных продуктов разложения (ТГ/ДСК/МС). В Табл. 2-3 приведены результаты измерений, включая: потерю массы образца Δm (%), состав соединений включения S_{TG} (моль «гостя»/ моль «хозяина») и параметр термической стабильности соединений включения T_{max} , определяемый как температура пика на кривой дифференциальной термогравиметрии (ДТГ-кривой).

Для каликсарена в конформации *1,3-альтернат* (**1в**) отмечена особая селективность по отношению к парам воды. Этот каликсарен не только образует стабильное соединение включения с водой при насыщении ее парами, связывает воду из воздуха при подготовке образца для термического анализа, но и селективно связывает пары воды при насыщении рецептора большинством изученных органических «гостей», образуя соединения включения либо только с водой, либо с водой и органическим «гостем» (Табл. 2). Селективность каликсарена **1в** по отношению к парам воды обусловлена образованием водородных связей между молекулами воды и гидрофильными заместителями каликсарена [Y. Li et al./ *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, V.13, P.259]. Подобная гидрофильность для каликсаренов **1a** и **1б** не наблюдается и эти «хозяева» образуют стабильные соединения включения с органическими «гостями» (Табл. 2).

Конформация каликсарена **1** оказывает влияние на термическую стабильность клатратов. Большинство соединений включения каликсарена в конформации *конус* (**1a**) обладает большей термической стабильностью по сравнению с клатратами каликсарена в конформации *частичный конус* (**1б**). В целом, сорбционная емкость по отношению к органическим соединениям каликсарена **1a** больше емкости каликсарена **1б**. Каликсарен **1б** обладает большей емкостью лишь к объемным молекулам толуола, хлороформа и четыреххлористого углерода (Табл. 2).

Табл. 2 – Данные совмещенного метода ТГ/ДСК/МС анализа разложения клатратов каликсаренов 1а-1в, полученные в условиях динамической атмосферы аргона (75 мл/мин) и скорости нагрева 10 К/мин.

«Гость»	Каликсарен 1а			Каликсарен 1б			Каликсарен 1в		
	$\Delta m, \%$	STG	$T_{max}, ^\circ C$	$\Delta m, \%$	STG	$T_{max}, ^\circ C$	$\Delta m, \%$	STG	$T_{max}, ^\circ C$
H ₂ O	1,00	0,53	98	- ^a	-	-	0,97	0,52	101
CH ₃ OH	- ^a	-	-	3,42	1,03	71	2,20 ^b	-	100
C ₂ H ₅ OH	5,13	1,12	67	4,52	0,97	61	8,18 ^b	0,94	76
CH ₃ CN	4,20	1,02	70; 122 ^a	-	-	-	2,45 ^b	-	72
C ₂ H ₅ CN	6,19	1,14	86; 144 ^a	- ^a	-	-	2,46 ^b	-	70
CH ₃ Cl ₂	- ^a	-	-	1,57	0,18	69	3,03 ^b	0,23	64
CHCl ₃	9,77	0,86	132	11,69	1,06	90; 108 ^a	3,55 ^b	0,21	73
CCl ₄	3,27	0,21	125	6,82	0,45	70	1,67 ^b	-	88
C ₆ H ₆	8,70	1,16	159	4,89	0,63	67	1,77 ^b	-	90
C ₆ H ₅ CH ₃	0,98	0,10	66	6,52	0,72	110	1,82 ^b	-	76
n-C ₆ H ₁₄	- ^a	-	-	- ^a	-	-	2,07 ^b	-	79

Примечания: ^a – T_{max} второй ступени разложения; ^b – потеря массы соответствует уходу воды; ^a – образование стабильного соединения включения не установлено; ^c – растворение; ^d – соответствует уходу воды и органического «гостя», содержание воды ~ 2 моль H₂O/ моль «хозяина».

Табл. 3 – Данные совмещенного метода ТГ/ДСК/МС анализа разложения клатратов каликсаренов 2а-2в, полученные в условиях динамической атмосферы аргона (75 мл/мин) и скорости нагрева 4 К/мин.

«Гость»	Каликсарен 2а			Каликсарен 2б			Каликсарен 2в		
	$\Delta m, \%$	STG	$T_{max}, ^\circ C$	$\Delta m, \%$	STG	$T_{max}, ^\circ C$	$\Delta m, \%$	STG	$T_{max}, ^\circ C$
CH ₃ OH	2,83	0,98	93	- ^a	-	-	0,86	0,29	55
C ₂ H ₅ OH	2,92	0,70	83	- ^a	-	-	2,16	0,52	78
n-C ₃ H ₇ OH	1,99	0,36	93	0,99	0,18	55	4,32	0,81	136
изо-C ₃ H ₇ OH	1,36	0,25	89	1,05	0,19	55	4,44	0,83	142
CH ₃ CN	3,72	1,01	93	- ^a	-	-	0,97	0,26	55
C ₂ H ₅ CN	2,15	0,43	78	- ^a	-	-	2,06	0,41	100
CH ₂ Cl ₂	4,35	0,58	78	8,10	1,00	145	7,63	0,94	167
CHCl ₃	9,93	0,96	60	13,10	1,36	159	12,32	1,27	166
C ₆ H ₆	- ^a	-	-	- ^a	-	-	3,08	0,44	77; 153 ^a
C ₆ H ₅ CH ₃	- ^a	-	-	- ^a	-	-	1,18	0,14	- ^a
C ₂ H ₅ N	2,95	0,41	117	15,15	2,43	101	5,06	0,73	78; 135 ^a

Примечания: ^a – T_{max} второй ступени разложения; ^b – не определено; ^c – образование стабильного соединения включения не установлено.

В целом, при анализе состава и термической стабильности клатратов каликсаренов 2а-2в можно выделить 3 группы «гостей», связывание которых подчиняется некоторой закономерности. В первую группу «гостей» входят алифатические спирты и нитрилы. Эту группу характеризует наименьшие значения содержания «гостя» и параметра T_{\max} соединений включения каликсарена в конформации *частичный конус* 2б. Вторая группа «гостей» состоит из дихлорметана, хлороформа и пиридина. Для этой группы наблюдаются высокие значения S_{TG} и T_{\max} соединений включения. Содержание «гостя» в соединениях включения каликсаренов с «гостями» этой группы уменьшается в ряду 2б > 2в > 2а, величина T_{\max} меняется в следующем порядке: 2в > 2б > 2а (Рис. 3). Связывание «гостей» третьей группы, в которую входят бензол и толуол, наблюдается лишь для каликсарена в конформации 1,3-альтернат (2в) (Табл. 3).

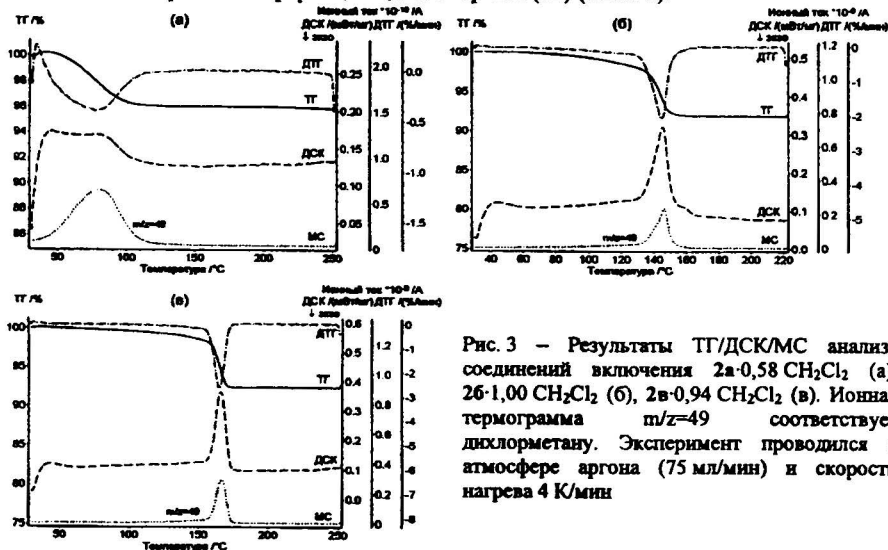


Рис. 3 — Результаты ТГ/ДСК/МС анализа соединений включения 2а-0,58 CH_2Cl_2 (а), 2б-1,00 CH_2Cl_2 (б), 2в-0,94 CH_2Cl_2 (в). Ионная термограмма $m/z=49$ соответствует дихлорметану. Эксперимент проводился в атмосфере аргона (75 мл/мин) и скорости нагрева 4 К/мин

Относительно низкая термическая стабильность большинства изученных соединений включения каликсаренов 1а-1в и 2а-2в (Табл. 2, 3) позволяет предполагать, что для этих объектов характерна большая обратимость связывания паров органических соединений, что является необходимым условием для применения рецептора в сенсорных приложениях.

Рецепторные свойства производных трет-бутилтиакаликс[4]арена в QCM-сенсорах

Для выяснения особенностей связывания паров «гостей» тонкими пленками каликсаренов на поверхности сенсоров был использован метод микровзвешивания с помощью кварцевых микровесов (QCM). Сенсорные отклики были получены для каликсаренов 1а-1в, 2а-2в на пары органических соединений и воды при относительном давлении паров $P/P_0 = 0,75 \pm 0,05$ и температуре 298 К.

Все кривые связывания паров «гостей» каликсаренами 1а-1в и 2а-2в имеют одноступенчатую форму без порога связывания. Кинетика связывания зависит от природы «гостя» и структуры каликсарена. Покрyтия на основе изученных каликсаренов обладают хорошей обратимостью и теряют весь связавшийся «гость» в процессе продувки покрытий потоком теплого воздуха. В качестве примера представлены сенсорные отклики каликсарена 2а на пары органических соединений (Рис. 4).

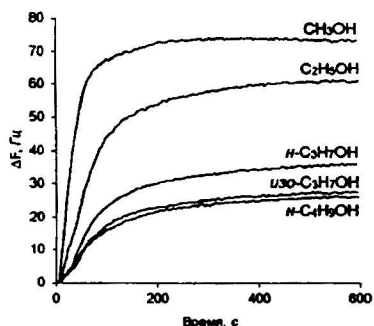


Рис. 4 – Сенсорные отклики каликсарена 2а на пары алифатических спиртов. Отклики ΔF приведены к массе одинаковой массы покрытия, соответствующей изменению частоты резонатора $\Delta F = 1500$ Гц.

Рассчитанный по результатам сенсорного эксперимента состав образующихся соединений включения S_{OCM} и молярная рефракция «гостя» MR_D представлены в таблице 4.

Табл. 4 – Составы клатратов каликсаренов 1а-1в и 2а-2в, определенные с помощью QCM-сенсоров.

№	«Гость»	MR_D , см ³ /моль	S_{OCM}					
			1а	1б	1в	2а	2б	2в
1	CH ₃ OH	8,2	4,93	4,90	3,41	1,56	1,67	0,91
2	C ₂ H ₅ OH	12,9	3,50	3,92	2,34	1,02	1,29	0,99
3	n-C ₃ H ₇ OH	17,5	-	-	-	0,44	0,53	0,77
4	и-C ₃ H ₇ OH	17,6	-	-	-	0,33	0,45	0,47
5	n-C ₄ H ₉ OH	22,1	-	-	-	0,26	0,46	0,68
6	CH ₃ CN	11,1	3,07	2,40	1,71	1,16	1,25	0,62
7	C ₂ H ₅ CN	16,0	2,76	1,91	1,07	0,44	0,50	0,41
8	C ₃ H ₇ CN	20,4	-	-	-	-	0,33	0,43
9	CH ₂ Cl ₂	16,3	-	-	-	1,14	2,05	0,92
10	CHCl ₃	21,3	4,15	3,31	2,10	0,77	2,31	1,18
11	CCl ₄	26,4	0,46	0,37	0,90	0,25	0,06	0,60
12	C ₂ HCl ₃	25,3	-	-	-	0,42	0,51	0,64
13	C ₂ Cl ₄	30,3	-	-	-	0,24	0,51	0,42
14	C ₂ H ₄ Cl ₂	20,9	-	-	-	0,44	0,63	0,67
15	C ₃ H ₅ N	24,1	-	-	-	0,55	1,77	0,73
16	n-C ₆ H ₁₄	29,9	0,36	0,64	0,41	0,17	0,04	0,19
17	n-C ₇ H ₁₆	34,5	-	-	-	0,11	0	0,12
18	и-C ₆ H ₁₂	27,7	-	-	-	0,18	0,04	0,29
19	C ₆ H ₆	26,2	2,73	1,16	1,26	0,28	0,25	0,56
20	C ₆ H ₅ CH ₃	31,1	2,00	0,67	1,01	0,20	0,19	0,44
21	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	35,8	-	-	-	-	0,08	0,19
22	(CH ₃) ₂ CO	16,1	-	-	-	0,62	0,76	0,57
23	H ₂ O	3,7	1,41	1,03	1,48	0,93	1,12	1,31

В большинстве случаев содержание «гостя» S_{OCM} , полученное сенсорным методом (Табл. 4), больше значений состава клатратов, установленного по данным термического анализа S_{TG} (Табл. 2, 3). Такое различие является характерным для соединений включения каликсаренов с низкой термической стабильностью, теряющих большую часть «гостя» на воздухе при комнатной температуре. Для клатратов каликсарена 2а с хлороформом, 2б с пиридином и 2в с хлороформом и пропанолами, вследствие повышенной термической стабильности клатратов, величина S_{OCM} оказалась меньше величины S_{TG} . Причиной этого также является различие условий приготовления образцов для разных методов: приготовление клатратов для ТГ/ДСК/МС анализа включает в себя стадию насыщения

изученных каликсаренов парообразным «гостем» при его термодинамической активности $P/P_0=1$. В то время как в условиях сенсорного эксперимента при достижении динамического равновесия термодинамическая активность «гостя» составляет $P/P_0 \leq 0,8$.

Полученные данные (Табл. 4) показывают, что каликсарены **1a-1в** обладают большей сорбционной емкостью по отношению к парам органических соединений по сравнению с каликсарена **2a-2в**. В отличие от большинства изученных каликсаренов, для каликсарена **1в** можно ожидать заметной конкуренции органических «гостей» и воды за место в твердой фазе «хозяина». Об этом свидетельствуют данные термического анализа соединений включения этого каликсарена с летучими органическими соединениями (Табл. 2).

Соотношения типа «структура–свойство» для производных трет-бутилтиакаликс[4]арена по данным QCM-сенсоров

Анализ соотношений типа «структура–свойство», полученных по результатам QCM-сенсоров (Табл. 4) позволяет оценить влияние молекулярного размера «гостя» на состав образующихся соединений включения, а также сделать вывод о селективности рецептора по отношению к определенному субстрату.

Для каликсаренов **2a-2в** наблюдается общая тенденция падения сорбционной емкости с ростом молекулярного размера «гостя», оцениваемого по величине мольной рефракции «гостя» MR_D . Наиболее выраженный эффект исключения «гостя» по объему наблюдается для каликсарена в конформации *конус* (**2a**) (Рис. 5a).

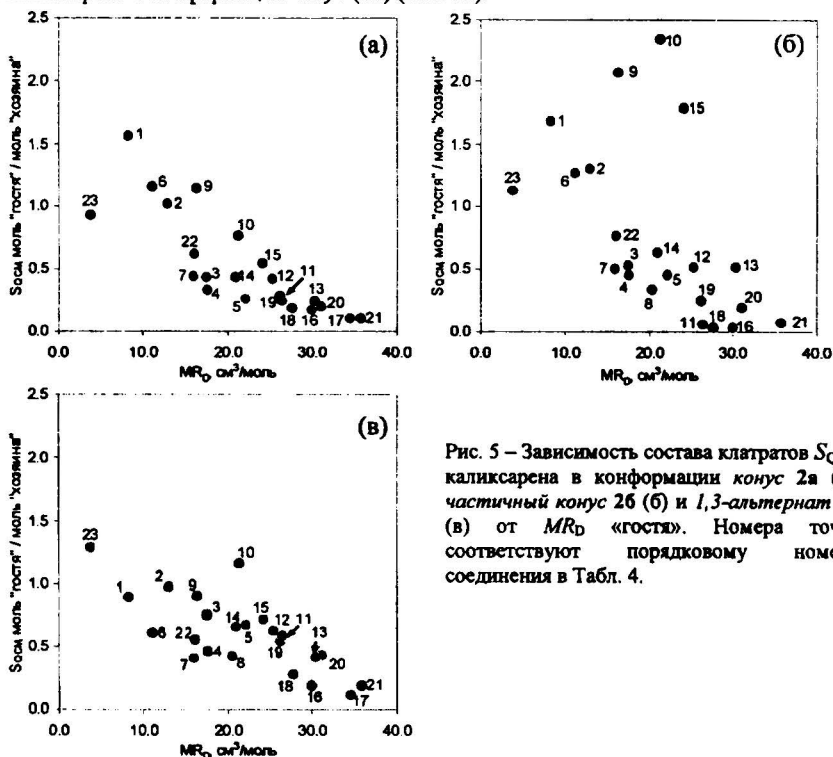


Рис. 5 – Зависимость состава клатратов S_{QCM} каликсарена в конформации *конус* **2a** (а); *частичный конус* **2б** (б) и *1,3-альтернат* **2в** (в) от MR_D «гостя». Номера точек соответствуют порядковому номеру соединения в Табл. 4.

Для каликсарена в конформации *частичный конус* (2б) была получена более сложная зависимость сорбционной емкости от молекулярных размеров сорбатов (Рис. 5б). В ряду изученных «гостей» каликсарен 2б проявляет высокую селективность по величине содержания «гостя» в клатратах по отношению к парам хлористого метилена, хлороформа и пиридина. Подобная селективность может быть связана с повышенной термической стабильностью соответствующих соединений включения (Табл. 3). В отличие от каликсаренов 2а и 2б для каликсарена в конформации *1,3-альтернат* (2в), обладающего меньшим размером молекулярной полости, характерен меньший интервал изменения сорбционной емкости (Рис. 5в). Каликсарен 2в проявляет повышенную селективность по величине содержания «гостя» в клатратах по отношению к воде и хлороформу. Также для этого каликсарена, по сравнению с другими конформерами, характерно большее значение состава соединений включения с объемными молекулами «гостей» (Табл. 4).

Анализ сенсорных данных каликсаренов 1а-1в показывает, что наблюдается эффект исключения «гостя» по размеру внутри гомологических рядов, однако общая тенденция уменьшения значений составов соединений включения отсутствует (Табл. 4).

Таким образом, в ходе работы было установлено, что рецепторные свойства изученных тиакаликсаренов по отношению к пареообразным соединениям зависят от конформации каликсарена и заместителей в нижнем ободе макроцикла. При этом характер влияния конформации на эти свойства меняется при переходе от рецепторов, содержащих карбоксиметоксильные группы в нижнем ободе макроцикла, к каликсаренам, содержащим *N*-(2-гидроксизтил)карбаомилметоксильным группы.

3. Применение полиморфных переходов в фазе каликсаренов для молекулярного распознавания нейтральных органических соединений и создания пористого материала для связывания газов

Применение полиморфных переходов в фазе каликсарена для молекулярного распознавания хлороформа

Способность некоторых каликсаренов к запоминанию «гостя» после его ухода из клатрата, проявляющаяся в наличии полиморфных переходов после разложения соединений включения, может быть использована для молекулярного распознавания нейтральных органических соединений. С помощью метода совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа было установлено, что для соединений включения каликсаренов 1 подобные переходы отсутствуют. Однако наличие полиморфных и псевдополиморфных переходов в фазе рецептора при разложении соединений типа «гость-хозяин» было установлено для ряда клатратов каликсаренов 2 (2 соединения включения каликсарена 2б и 8 соединений включения каликсарена 2в). Для каликсарена 2а образование метастабильных полиморфных фаз «хозяина» после ухода «гостя» при нагревании было показано только для соединения включения с хлороформом. На ДСК-кривых разложения клатратов каликсарена 2а с другими изученными «гостями» присутствуют только эндотермические эффекты, соответствующие процессам ухода «гостя» (Рис. 3а).

Для клатрата 2а-0,96 СНСl₃ показано наличие сразу двух полиморфных переходов в фазе макроциклического «хозяина» с противоположными по знаку тепловыми эффектами, что ранее не наблюдалось. На ДСК-кривой разложения этого клатрата наблюдаются эндотермический пик при 50°С, связанный с уходом хлороформа, экзотермический пик при 116°С с тепловым эффектом -20,5 кДж/моль и эндотермический пик при 160°С с тепловым эффектом +2,8 кДж/моль (Рис. 6а). При этом в температурном интервале от 105°С до 200°С, где протекают полиморфные переходы, остаточное содержание хлороформа составляет 0,008 моль «гостя» на моль «хозяина».

Экзотермический пик на ДСК-кривой разложения насыщенного клатрата (β -фаза) свидетельствует об образовании пористой фазы каликсарена **2a** (β_0 -фаза) и соответствует коллапсу β_0 -фазы в более плотную α -фазу. Эндотермический пик на ДСК-кривой без потери массы соответствует полиморфному переходу из плотной α -фазы в более рыхлую упаковку (α' -фаза). Положение и величины тепловых эффектов на ДСК-кривой сохраняются и для образца β_0 -фазы (Рис. 6б), полученного нагреванием насыщенного клатрата до температуры 90°C и последующим его охлаждением до комнатной температуры.

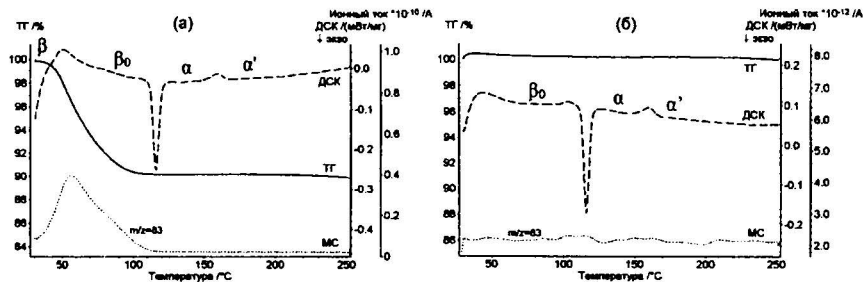


Рис. 6 – Результаты ТГ/ДСК/МС анализа (а) клатрата **2a**·0,96 CHCl₃; (б) β_0 -фазы каликсарена **2a**, полученной нагреванием до 90°C клатрата **2a**·0,96 CHCl₃. Ионная термограмма $m/z=83$ соответствует хлороформу.

Для доказательства существования полиморфных модификаций каликсарена **2a** были получены рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов разных фаз. Различие в положении и интенсивности пиков на дифрактограммах α' и β_0 -фаз каликсарена подтверждает различие в кристаллической упаковке полиморфных модификаций.

По величине тепловых эффектов полиморфных переходов можно оценить величину свободного объема в метастабильной фазе каликсарена, в соответствии с подходом, предложенным в работе [A.V. Yakimov et al./ *Org. Biomol. Chem.*, 2008, V.6, P.982]. Согласно этой оценке, величина полости в метастабильной β_0 -фазе каликсарена **2a** составляет больше половины объема, занимаемого «гостем» в клатрате **2a**·0,96 CHCl₃. Аналогичный расчет свободного объема в α' -фазе каликсарена **2a** дает значение равное 14% от свободного объема в β_0 -фазе.

Способность к молекулярному распознаванию паров хлороформа по форме ДСК-кривой разложения клатрата каликсарена **2a** с этим «гостем» позволяет использовать изученный рецептор для определения хлороформа среди других «гостей», в том числе хлоралканов.

Влияние полиморфной формы трет-бутилкаликс[6]арена на связывание газообразных и летучих алканов

Различная способность полиморфных модификаций каликсарена к удерживанию органических «гостей» в работе показана на примере связывания термодинамически стабильной и метастабильной фазами трет-бутилкаликс[6]арена (**4**) газообразного алкана (*n*-бутана) и парообразных *n*-пентана и *n*-гексана. Термодинамически стабильная α -фаза каликсарена в этом ряду «гостей» связывает только *n*-пентан (Табл. 5). Способность каликсарена **4** к образованию полиморфных форм, некоторые из которых имеют близкую к размеру изучаемых «гостей» величину свободного объема, была показана ранее [A.V. Yakimov et al./ *Org. Biomol. Chem.*, 2008, V.6, P.982].

Две метастабильные фазы каликсарена **4** (β_0 -фаза и β_0 -фаза) были получены нагреванием в вакууме при 150°C насыщенных соединений включения 4·3,8 CCl₄ и

4,2,8 C₆H₆, соответственно. Остаточное содержание «гостя» в образцах пористых β_0' - и β_0'' -фаз составляет 0,18 моль CCl₄ или 0,01 моль C₆H₆ на моль каликсарена 4, соответственно.

Насыщение β_0' - и β_0'' -фаз каликсарена 4 газообразным или летучими линейными алканами приводит к образованию клатратов состава ~ 1 моль «гостя» на моль «хозяина». Эти соединения включения обладают высокой термической стабильностью. При их разложении наблюдается двухступенчатая потеря массы образцом (Табл. 5). При этом около 30% общего количества алкана удерживается в соединении включения до температуры выше 200°C. Большая сорбционная емкость β_0' -фазы каликсарена 4, полученной из клатрата 4·2,8 C₆H₆, по сравнению с сорбционной емкостью β_0'' -фазы, полученной из клатрата 4·3,8 CCl₄, возможно связана с тем, что в β_0' -фазе, потенциальные места для связывания алканов заняты остаточным количеством CCl₄.

Табл. 5 – Данные о составе и термической стабильности соединений включения термодинамически стабильной (α) и метастабильных (β_0 и β_0') фаз каликсарена 4.

«Гость»	S, моль «гостя»/ моль «хозяина» ^a			T _{пл.} , °C		
	α -фаза	β_0 -фаза	β_0' -фаза	α -фаза	β_0 -фаза	β_0' -фаза
n-C ₄ H ₁₀	0,09	0,82 (0,72)	0,90 (0,56)	- ^b	127; 221	145; 205
n-C ₅ H ₁₂	1,09 (0,61)	0,89 (0,67)	1,15 (0,63)	- ^a ; 211	112; 229	185; 218
n-C ₆ H ₁₄	0,01	0,94 (0,66)	1,12 (0,66)	- ^b	111; 230	151; 203

Примечания: ^a – в скобках приведен состав соединений включения для первой ступени потери массы; ^b – пик не выражен; – на первой ступени «гость» уходит без пика на ДТГ-кривой.

Анализ ДСК-кривых показывает, что насыщение метастабильных β_0' - и β_0'' -фаз каликсарена 4 линейными алканами приводит к изменению положения и величин тепловых эффектов процессов, по сравнению с тепловыми эффектами, наблюдаемыми при нагревании исходных пористых фаз каликсарена (Табл. 6). Наличие на ДСК-кривых продуктов насыщения метастабильных фаз каликсарена 4 экзотермических эффектов, величина которых меньше величины тепловых эффектов схлопывания метастабильных фаз «хозяина», свидетельствует о том, что алкан занимает не весь свободный объем в фазе рецептора. Для всех клатратов каликсарена 4 с n-пентаном и продукта насыщения метастабильной β_0' -фазы n-гексаном наблюдаются только эндотермические переходы, связанные с уходом «гостя». Причиной отсутствия экзотермических эффектов в этих случаях может быть комплементарность упаковки каликсарена 4 структуре больших по размеру линейных алканов.

Табл. 6 – Температуры и тепловые эффекты процессов, протекающих при нагревании метастабильных (β_0 и β_0') фаз каликсарена 4 и их соединений включения^a.

«Гость»	β_0 -фаза		β_0' -фаза	
	ΔH , кДж/моль	T _{пл.} , °C	ΔH , кДж/моль	T _{пл.} , °C
без «гостя»	-26,1; 9,7-4,6	193; 210; 261	-33,0; -6,5	188; 261
n-C ₄ H ₁₀	-8,8; 2,6	216; 228	-8,2	207
n-C ₅ H ₁₂	8,0	225	30,2	219
n-C ₆ H ₁₄	17,0	228	7,1; -8,1	199; 214

Примечание: ^a – тепловые эффекты приведены в расчете на моль «хозяина».

Можно предположить, что полиморфизм каликсарена 4, выражающийся в его способности образовывать метастабильную фазу со свободным объемом, является причиной высокой термостабильности продуктов насыщения метастабильной фазы. Например, разница между температурами кипения и ухода n-бутана из клатрата превышает 200°C. В то же время наличие предорганизованной полости в метастабильной фазе каликсарена способствует связыванию тех «гостей», которые термодинамически стабильной фазой рецептора не связываются.

Применение способности трет-бутилкаликс[6]арена к полиморфизму для анализа смесей органических соединений

В диссертационной работе была изучена возможность применения нового подхода для качественного и количественного анализа бинарных смесей летучих органических соединений. Предложенный подход основан на способности «хозяина» к запоминанию только одного из компонентов бинарной смеси «гостей». При этом количественным параметром содержания запоминаемого «гостя» в упаковке рецептора является энтальпия экзотермического полиморфного перехода в фазе каликсарена выше точки разложения клатрата.

Ранее было показано наличие «эффекта памяти» трет-бутилкаликс[6]арена (4) по отношению к парам бензола, тетрахлорметана, дихлорметана, толуола, ацетона и ацетонитрила, что проявляется в наличии экзотермических эффектов ΔH_{ex} выше точки конца разложения клатратов каликсарена с этими «гостями». В то же время ДСК-кривые термодинамически стабильной α -фазы каликсарена 4 и его клатратов с циклогексаном, хлороформом и др. не имеют экзотермических эффектов [A.V. Yakimov et al./ *Org. Biomol. Chem.*, 2008, V.6, P.982].

Для проверки работоспособности предложенного подхода были изучены продукты насыщения каликсарена 4 бинарными смесями $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{Cl}_4$ или $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$. По данным ТТ/ДСК/МС анализа было установлено, что продукт насыщения каликсарена 4 смесью органических соединений не эквивалентен по своим свойствам и фазовому составу механической смеси двух клатратов (Рис. 7). В частности, для продукта насыщения каликсарена 4 смесью «гостей» наблюдается одновременный уход обоих компонентов во всем интервале потери массы.

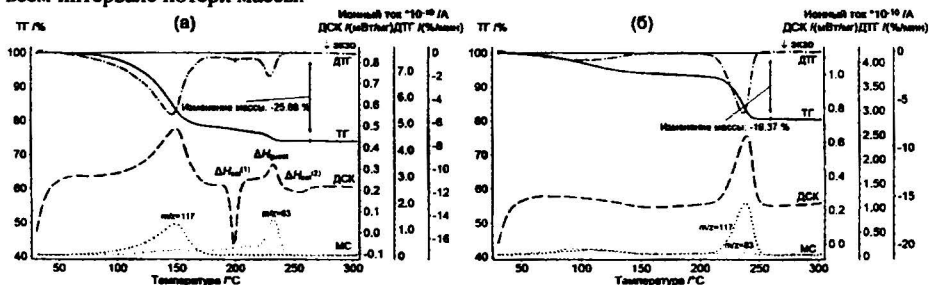


Рис. 7 – Результаты ТТ/ДСК/МС анализа механической смеси насыщенных соединений включения каликсарена 4 с CHCl_3 и CCl_4 ($P/P_0=1$), масса каликсаренов в исходных образцах одинакова (а); продукта насыщения каликсарена 4 смесью $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$, содержание CCl_4 в смеси 80 об.%. (б). Ионная термограмма $m/z=117$ соответствует уходу тетрахлорметана, $m/z=83$ – уходу хлороформа.

Одновременное присутствие в отходящих газах обоих компонентов смеси на каждой стадии разложения соединения включения, а также немонотонный характер изменения потери массы образцом при изменении состава смеси «гостей» не позволяют рекомендовать термогравиметрию для анализа содержания компонентов в клатрате с двумя «гостями».

Более чувствительным к содержанию запоминаемого «гостя» является энтальпия коллапса метастабильной фазы, образующейся на первом этапе разложения клатрата (Рис. 7а). При анализе различных смесей «гостей» было установлено, что каликсарен 4 не чувствителен к примеси циклогексана в бензоле менее 5 об.%, или менее 2 об.%, хлороформа в тетрахлорметане.

Дальнейшее увеличение содержания циклогексана в смеси с бензолом и хлороформа в смеси с тетрахлорметаном сопровождается уменьшением абсолютных величин

экзотермических эффектов схлопывания метастабильных фаз ΔH_{col} . Для смесей, содержащих 24 об.% циклогексана в смеси $C_6H_6/\eta-C_6H_{12}$ или 20 об.% хлороформа в смеси $CCl_4/CHCl_3$ экзотермические эффекты отсутствуют (Рис. 7б). Эффект $\Delta H_{col}^{(2)}$ (Рис. 7а) определяется с большой ошибкой и поэтому не может быть использован для количественной характеристики продукта насыщения каликсарена 4. Величина эндотермического эффекта ухода «гостя» на второй ступени разложения клатрата ΔH_{quest} (Рис. 7а) увеличивается с ростом содержания хлороформа и циклогексана в смесях с тетрахлорметаном и бензолом, соответственно. При достижении в смеси $C_6H_6/\eta-C_6H_{12}$ содержания циклогексана 30 об.% величина эндотермического эффекта ΔH_{quest} перестает меняться и остается постоянной до полного исчезновения бензола в жидкой смеси (Рис. 8). Иная картина наблюдается при разложении продуктов насыщения каликсарена 4 смесями хлороформа и тетрахлорметана. Эндотермический эффект ΔH_{quest} достигает максимального значения при содержании хлороформа в смеси $CCl_4/CHCl_3$ $\phi=20$ об.%, а при достижении концентрации хлороформа 60 об.% величина эффекта начинает уменьшаться (Рис. 8).

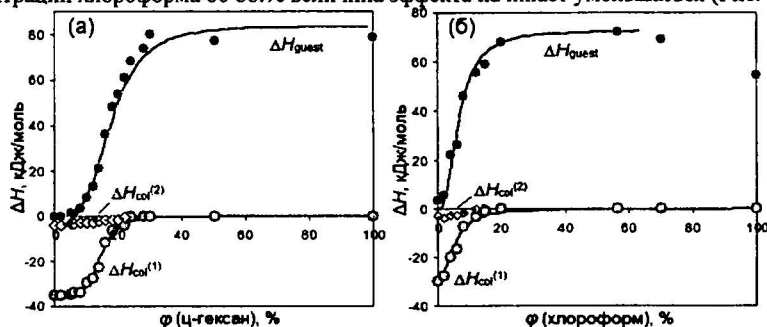


Рис. 8 – Зависимость величины тепловых эффектов ΔH_{quest} , $\Delta H_{col}^{(1)}$, $\Delta H_{col}^{(2)}$ процесса разложения продуктов насыщения каликсарена 4 чистыми $\eta-C_6H_{12}$, C_6H_6 и их бинарными смесями (а); чистыми $CHCl_3$, CCl_4 и их бинарными смесями (б) от объемного содержания (ϕ , %) одного из компонентов смеси.

Сигмоидальный характер изменения величин ΔH_{quest} и $\Delta H_{col}^{(1)}$ при изменении состава смеси «гостей» (Рис. 8), а также данные порошковой дифрактографии (Рис. 9) свидетельствуют о том, что при содержании хлороформа в смеси $CCl_4/CHCl_3$ выше 20 об.% и циклогексана в смеси $C_6H_6/\eta-C_6H_{12}$ выше 24 об.% происходит образование фазы соединения включения, изоструктурной фазе клатрата с чистыми циклогексаном или хлороформом.

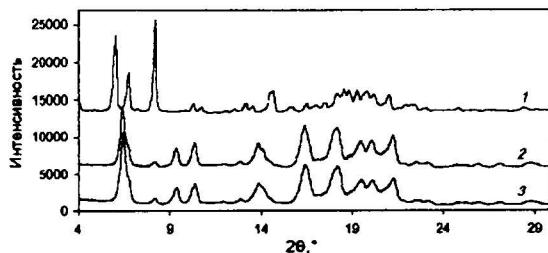


Рис. 9 – Дифрактограмма, (1) рассчитанная по данным PCA клатрата трет-бутилкаликс[6]арен-3 C_6H_6 [M. Halit et al. / J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem., 1988, V.6, P.613]; (2) порошка каликсарена 4, насыщенного смесью равных объемов $C_6H_6/\eta-C_6H_{12}$; (3) насыщенного клатрата каликсарена 4 и циклогексана.

Дифрактограммы насыщенного соединения включения каликсарена 4 циклогексаном и продукта насыщения каликсарена 4 смесью равных объемов циклогексана и бензола в значительной степени совпадают, при этом существенно отличаясь от дифрактограммы насыщенного клатрата каликсарена 4 с бензолом (Рис. 9).

Зависимость тепловых эффектов $\Delta H_{\text{вмест}}$ и $\Delta H_{\text{сол}}$ разложения продуктов насыщения каликсарена 4 смесями $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}$ или $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ от объемной концентрации одного из компонентов в смеси (Рис. 8) позволяет количественно характеризовать смеси, содержащие бензол, в присутствии 5-30 об.% циклогексана и смеси, тетрахлорметана и хлороформа с содержанием последнего 2-20 об.% или >70 об.%.

Таким образом, предложен новый метод качественного и количественного анализа бинарных смесей органических «гостей» с использованием «эффекта памяти» рецептора. Установлено, что величина теплового эффекта экзотермического перехода, который характеризует память «хозяина» о «госте», зависит от содержания запоминаемого «гостя» в смеси и может быть использована для ее количественного анализа.

4. Применение псевдополиморфного перехода в фазе замещенного *трет*-бутилтиакаликс[4]арена при образовании соединения включения для анализа смесей органических соединений

Разработка простой, эффективной и наглядной схемы молекулярного распознавания, не основанной на сложных математических вычислениях, является одной из актуальных задач современной химии «гость-хозяин». В диссертационной работе впервые предложен метод молекулярного распознавания индивидуального соединения и в его смеси с другими летучими соединениями с использованием псевдополиморфного перехода образования соединения включения.

Методом статического парофазного газохроматографического анализа для порошка каликсарена 3 показано селективное распознавание паров бензола по форме изотермы сорбции, которая имеет две ступени связывания по термодинамической активности «гостя», в отличие от изотерм сорбции других «гостей» тем же «хозяином» (Рис. 10, Табл. 1). На первой ступени связывания бензола происходит образование промежуточного клатрата состава $S = 0,5$ моль «гостя»/ моль «хозяина», а на второй — насыщенного клатрата состава 3,0 моль «гостя»/ моль «хозяина». Особенностью процесса связывания паров бензола каликсареном 3, по сравнению с полученными ранее ступенчатыми изотермами, является низкая пороговая термодинамическая активность второй ступени связывания «гостя» ($P/P_0 = 0,32$).

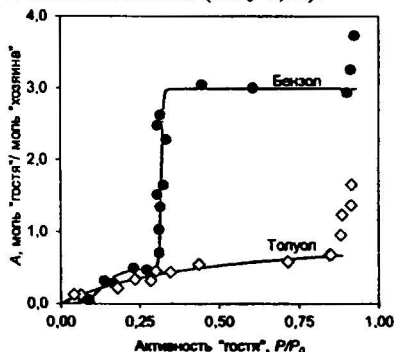


Рис. 10 – Изотермы сорбции паров бензола и толуола порошком каликсарена 3, $T = 298$ К.

О хорошей обратимости связывания субстратов рецептором свидетельствует низкая термическая стабильность соединений включения каликсарена 3 с большинством изученных органических «гостей». В частности, насыщенное соединение включения $3\cdot3,0\text{C}_6\text{H}_6$ не стабильно, и большая часть «гостя» теряется уже при комнатной температуре. При нагревании образца этого соединения включения наблюдается потеря 0,21 моль «гостя» на моль каликсарена 3, что соответствует 7% от содержания бензола в насыщенном соединении включения.

Селективность каликсарена 3 по отношению к бензолу проявляется также в низкотемпературном полиморфном переходе в фазе «хозяина» при разложении этого клатрата. На ДСК-кривой, выше температуры ухода «гостя», при температуре 100°C наблюдается эндотермический фазовый переход, соответствующий образованию пористой фазы «хозяина». Существование полиморфных модификаций каликсарена 3 дополнительно было подтверждено результатами порошковой дифрактографии. Сохранение положения и величины теплового эффекта фазового перехода на кривой ДСК наблюдается для пленки соединения включения толщиной ~ 2 мкм после продувки теплым воздухом при 45°C .

Особое поведение каликсарена 3 по отношению к парам бензола показано для тонких пленок каликсарена на поверхности пьезоэлектрических резонаторов. При связывании бензола наблюдается двухступенчатая кривая сенсорного отклика. Для других изученных «гостей» сенсорный отклик имеет одноступенчатую форму.

Двухступенчатая кривая связывания бензола может применяться не только для молекулярного распознавания чистого бензола, но и для определения его присутствия в смесях с другими веществами. Добавление к бензолу алифатических спиртов, нитрилов, алканов, ароматических соединений не влияет на форму сенсорного отклика, но оказывает влияние на кинетику связывания. На Рис. 11 показан пример использования ступенчатого отклика для анализа бинарных смесей ближайших гомологов – бензола и толуола. При уменьшении содержания бензола в смеси положение первой ступени связывания не изменяется, но происходит увеличение расстояния между ступенями из-за смещения второй ступени в область больших времен. Сенсорный отклик на смесь, содержащую 40 об.% толуола имеет одноступенчатую форму (Рис. 11).

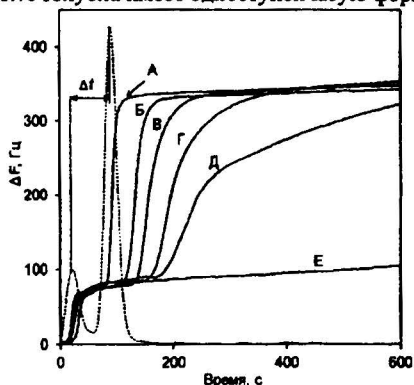


Рис. 11 – Сенсорные отклики каликсарена 3 на пары бензола $P/P_0=0,85$ (А) и его смесей с толуолом, содержащих 10 (Б), 15 (В), 20 (Г), 25 (Д) и 40 (Е) об.% последнего; пунктиром обозначена первая производная сенсорного отклика $d(\Delta F)/dt$ для образца А.

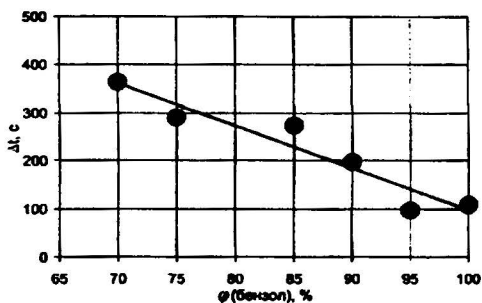


Рис. 12 – Зависимость параметра Δt сенсорных откликов каликсарена 3 на пары смесей бензола и толуола от объемного содержания бензола в жидкой смеси (ϕ , %).

Для количественного описания влияния концентрации бензола на сенсорный отклик был выбран параметр Δt , соответствующий разнице между пиками на первой производной сенсорного отклика. Параметр Δt увеличивается от 64 с для чистого бензола до 208 с для смеси бензола с толуолом, содержащей 25 об.% толуола (Рис. 12). Ошибка определения параметра Δt составляет 5%. Данная зависимость позволяет осуществлять анализ смесей бензола и толуола, с содержанием бензола в смеси от 70 до 100 об.%.

Разработанный метод качественного и количественного анализа с применением двухступенчатого псевдополиморфного перехода образования соединения включения калликсарена 3 с бензолом на поверхности массочувствительных сенсоров может быть использован для анализа смесей бензола с другими соединениями, включая ближайшие гомологи.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. В диссертационной работе установлено, что влияние конформации изученных производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена на селективность по отношению к летучим органическим соединениям, определяемую по параметрам образования и разложения клатратов, существенно зависит от структуры заместителя в нижнем ободе макроцикла «хозяина».

2. Обнаружена повышенная селективность по отношению к воде конформера *1,3-альтернат трет*-бутилтиакаликс[4]арена, замещенного по нижнему ободу гидрофильными карбоксиметоксильными заместителями. Это свойство не наблюдается для других конформеров этого калликсарена, а также для производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена с другими гидрофильными заместителями.

3. Установлено влияние полиморфной формы *трет*-бутилкаликс[6]арена на его селективность по отношению к линейным алканам C_4 – C_6 . Переход от стабильного к метастабильному полиморфу этого калликсарена снижает селективность рецептора, но обеспечивает возможность образования клатратов с высокой термической стабильностью состава 1 моль «гостя» на моль «хозяина» со всеми изученными алканами.

4. Впервые показана возможность молекулярного распознавания паров хлороформа производным *трет*-бутилтиакаликс[4]арена за счет образования метастабильной полиморфной формы «хозяина», напоминающей ушедший «гость».

5. На примере *трет*-бутилкаликс[6]арена предложен новый метод качественного и количественного анализа бинарных смесей органических соединений с использованием «эффекта памяти» рецептора по отношению к уходящему «гостю».

6. Разработан новый метод качественного и количественного определения бензола в смесях с другими соединениями, включая его гомологи, основанный на особой форме отклика массочувствительных сенсоров, обусловленной двухступенчатым псевдополиморфным переходом при образовании соединения включения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Сафина, Г.Д. Влияние конфигурации тетракарбоксипроизводного *трет*-бутилтиакаликс[4]арена на его рецепторные свойства по отношению к парообразным органическим соединениям [Текст] / Г.Д. Сафина, М.А. Зиганшин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2009. – №1. – С.71-79.

2. Safina, G.D. Using clathrate pseudopolymorphism for a single sensor detection of target component in the headspace of liquid mixture [Text] / G.D. Safina, L.R. Validova, M.A. Ziganshin, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.V. Gorbachuk // Sensors and Actuators B. – 2010. – V.148. – P.264-268.

3. Safina, G.D. Molecular recognition of chloroform by divergent polymorphic transitions in *tert*-butylthiacalix[4]arene tetrasubstituted with *N*-(2-hydroxyethyl)carbamoylmethoxy groups in a lower rim [Text] / G.D. Safina, O.M. Gavrilova, M.A. Ziganshin, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.V. Gorbachuk // *Mendeleev Commun.* – 2011. – V.21, №5. – P.291-292.

4. Пат. 2390765 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/12. Способ определения бензола [Текст] / Горбачук В.В., Зиганшин М.А., Сафина Г.Д., Стойков И.И. Антипин И.С.; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина», Горбачук В.В., Зиганшин М.А., Сафина Г.Д. – № 2009119077/28 ; заявл. 20.05.09 ; опубл. 27.05.10, Бюл. № 15. – 10 с. : ил.

5. Safina, G.D. The receptor properties of solid *tert*-butylthiacalix[4]arene derivatives in different conformations [Text] / G.D. Safina, M.A. Ziganshin, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.V. Gorbachuk // *Book of Abstracts Vth International Symposium «Supramolecular systems in chemistry and biology»*. – Kyiv, Ukraine, May 12-16, 2009. – P.173.

6. Ziganshin, M.A. Molecular recognition of organic vapors by supramolecular receptors in QCM sensor [Text] / M.A. Ziganshin, A.V. Gerasimov, G.D. Safina, I.G. Efimova, V.V. Gorbachuk // *Book of Abstracts Vth International «Supramolecular systems in chemistry and biology»*. – Kyiv, Ukraine, May 12-16, 2009. – P.208.

7. Сафина, Г.Д. Влияние конформации на рецепторные свойства производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена [Текст] / Г.Д.Сафина // Сборник тезисов Всероссийской школы-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященной 175-летию со дня рождения Д. И. Менделеева. – Москва, 25-27 мая 2009. – С.79.

8. Safina, G.D. The receptor properties of solid *tert*-butylthiacalix[4]arene derivatives in different conformations [Text] / G.D. Safina, O.M. Gavrilova, M.A. Ziganshin, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.V. Gorbachuk // *Book of Abstracts XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*. – Kazan, Russia, June 29-July 3, 2009. – V.2. – P.313.

9. Сафина, Г.Д. Молекулярное распознавание паров бензола производным *трет*-бутилтиакаликс[4]арена [Текст] / Г.Д. Сафина, О.М. Гаврилова, М.А. Зиганшин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Сборник тезисов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань, 5-8 октября 2009. – С.45.

10. Гаврилова, О.М. Изучение рецепторных свойств производного *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, тетразамещенного по нижнему ободу [Текст] / О.М. Гаврилова, Г.Д. Сафина, М.А. Зиганшин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Сборник тезисов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань, 5-8 октября 2009. – С.14.

11. Safina, G.D. The macrocycle conformation effect on the properties of substituted *tert*-butylcalix[4]arenes [Text] / G.D. Safina, O.M. Gavrilova, M.A. Ziganshin, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.V. Gorbachuk // *Book of Abstracts Vth International Symposium «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures»*. – Kazan, Russia, October 12-16, 2009. – P.125.

12. Гаврилова, О.М. Рецепторные свойства тетразамещенного по нижнему ободу *трет*-бутилтиакаликс[4]арена [Текст] / О.М. Гаврилова, Г.Д. Сафина, М.А. Зиганшин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Сборник тезисов IX научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 7-8 декабря 2009. – С.22.

13. Сафина, Г.Д. Молекулярное распознавание паров бензола тетразамещенным по нижнему ободу *трет*-бутилтиакаликс[4]ареном [Текст] / Г.Д. Сафина, О.М. Гаврилова, М.А. Зиганшин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Сборник тезисов IX

научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 7-8 декабря 2009. – С.74.

14. Safina, G.D. Using a clathrate pseudopolymorphism for molecular recognition of benzene in mixtures [Text] / G.D. Safina, M.A. Ziganshin, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.V. Gorbachuk // Book of Abstracts 3rd International Summer School «Supramolecular Systems in chemistry and biology». – Lviv, Ukraine, September 6-10, 2010. – P.148.

15. Сафина, Г.Д. Применение псевдополиморфных переходов производного тиакаликс[4]арена для молекулярного распознавания паров бензола в смесях [Текст] / Г.Д. Сафина, М.А. Зиганшин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Сборник тезисов II Международной молодежной школы-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». – Туапсе, 12-16 сентября, 2010. – С.33.

16. Сафина, Г.Д. Рецепторные свойства различных конформаций производного трет-бутилтиакаликс[4]арена к парам органических соединений [Текст] / Г.Д. Сафина, М.А. Зиганшин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Сборник тезисов X Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 28-29 апреля 2011. – С.87.

17. Сафина, Г.Д. Применение псевдополиморфных и полиморфных переходов каликсаренов для распознавания паров органических соединений [Текст] / Г.Д. Сафина // Сборник тезисов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире». – Санкт-Петербург, 18-21 апреля 2011. – С.617.

18. Safina, G.D. Calixarenes' polymorphism and pseudopolymorphism application for organic compounds mixture analysis [Text] / G.D. Safina, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk // Book of Abstracts of 11th International Conference on Calixarenes «Calix 11». –Tarragona, Spain, June 26-30, 2011. – P.50.

19. Ziganshin, M.A. Application of polymorphism of supramolecular receptors for molecular recognition [Text] / M.A. Ziganshin, G.D. Safina, K.V. Luchai, V.V. Gorbachuk // Book of Abstracts of International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds. – Kazan, September 18-23, 2011. – P.329.

20. Safina, G.D. Application of *tert*-butylcalix[6]arene polymorphic transitions for organic compounds mixtures analysis [Text] / G.D. Safina, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk // Book of Abstracts International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds.– Kazan, September 18-23, 2011. – P.309.

21. Sinichkina, R.I. The receptor properties of dense and porous phases of *tert*-butylcalix[6]arene toward volatile organic compounds and gases [Text] / R.I. Sinichkina, G.D. Safina, M.A. Ziganshin // Book of Abstracts International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds. – Kazan, September 18-23, 2011. – P.314.

22. Сафина, Г.Д. Применение полиморфных и псевдополиморфных переходов каликсаренов для анализа смесей органических компонентов [Текст] / Г.Д. Сафина, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук // Сборник тезисов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 25-30 сентября 2011. – Т.2 – С.559.



Подписано в печать 23.01.12
Бумага офсетная. Печать ризографическая.
Формат 60х84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 1,3
Уч.-изд. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ 64/1

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нухина, 1/37
тел. 233-73-59, 292-65-60